

VERIFICATION OF A TRANSLATION

I, the below named translator, hereby declare that:

My name and post office address are as stated below:

That I am knowledgeable in the English language and in the language in which the below identified international application was filed, and that I believe the English translation of the international application No. PCT/JP2003/009782 is a true and complete translation of the above identified international application as filed.

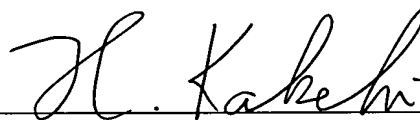
I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such wilful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Date

January 18, 2005

Full name of the translator Hiromichi KAKEHI

Signature of the translator



Post Office Address Kitahama TNK Building 7-1, Dosho-machi

1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0045

Japan

01.08.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月13日
Date of Application:

出願番号 特願2003-034874
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-034874]

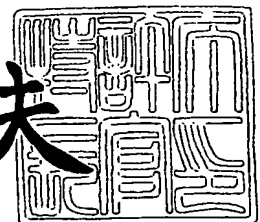
出願人 中許 昌美
Applicant(s): 大研化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3072827

【書類名】 特許願

【整理番号】 87202JP

【提出日】 平成15年 2月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B22F 9/30

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県宝塚市仁川高台2丁目5番26号

【氏名】 中許 昌美

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市旭区高殿5-12-11-320

【氏名】 山本 真理

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号 大研化学工業株式会社内

【氏名】 原田 昭雄

【特許出願人】

【識別番号】 591042447

【氏名又は名称】 中許 昌美

【特許出願人】

【識別番号】 591040292

【氏名又は名称】 大研化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 舘 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属ナノ粒子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらに P、N 及び O の少なくとも 1 種を含有し、平均粒子径が 1 ～ 100 nm である金属ナノ粒子。

【請求項 2】 金属成分が遷移金属の少なくとも 1 種である請求項 1 記載の金属ナノ粒子。

【請求項 3】 金属成分が 2 種以上の金属からなる合金又は金属間化合物である請求項 1 記載の金属ナノ粒子。

【請求項 4】 金属成分の含有量が、65 ～ 98 重量%である請求項 1 又は 2 に記載の金属ナノ粒子。

【請求項 5】 不活性ガス雰囲気中においてアミン化合物の存在下で金属塩を含む出発物質を熱処理することにより金属ナノ粒子を製造する方法。

【請求項 6】 金属塩が、(1) 金属炭酸塩、(2) 脂肪酸塩及び (3) 金属錯体の少なくとも 1 種である請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属ナノ粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

粒子径が 100 nm 以下の金属ナノ粒子は、その特性が一般の粒子とは大きく異なる。例えば、金 (Au) の場合、粒子径が 10 nm 以下になるとその焼結温度が 200℃以下とその融点に比べて大幅に低下することが知られている。また、これらの金属ナノ粒子は触媒作用等の特性を有することから、今後いろいろな分野での応用が期待される。とりわけ、電子部品の高速度化、高密度化に対する要求から、金属ナノ粒子を電子用配線形成材料の主成分として利用することが注目されている。この場合、従来から用いられてきたセラミックス、ガラス等の基材だけでなく、金属ナノ粒子の低温焼結性を活かしてポリイミド又は一般有機基

板への応用も実用化に向けて検討されている。

【0003】

しかしながら、これまでの金属ナノ粒子の製造方法では次のような問題点があり、さらなる改善が求められている。例えば、原料となる金属を真空中、若干のヘリウムガスのような高価な不活性ガスの存在下で蒸発させることによって気相中から金属ナノ粒子を得る方法がある。ところが、この方法では、一般に一度に得られる金属ナノ粒子の生成量が少ない。また、金属を蒸発させるために電子ビーム、プラズマ、レーザー、誘導加熱等の装置が必要であり、大量生産に適しているとは言い難い。しかも、これらの気相法により得られる金属ナノ粒子は、固体として取り出す場合、凝集し易いという物性上の欠点もある。

【0004】

上記気相法に対し、液相中から金属ナノ粒子を調製する方法も提案されている。例えば、疎水性反応槽内でアンモニア性硝酸銀錯体溶液を還元して銀ナノ粒子を製造する方法が知られている。ところが、液相法により得られる金属ナノ粒子も凝集性が比較的強い。

【0005】

また、これらの製法の場合、ほぼ例外なく安定に分散させるために界面活性剤を加えて保護コロイド化する必要があるが、それでも分散安定性という面ではなお改善の余地がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このように、分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で生産する上にあって、さらに新たな技術が切望されているのが現状である。

【0007】

従って、本発明は、分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で製造することを主な目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の従来技術の問題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定の製

造方法により得られる金属ナノ粒子は、その特異な構成に基づき特有の性質を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記の金属ナノ粒子及びその製造方法に係る。

【0010】

1. 金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらにP、N及びOの少なくとも1種を含有し、平均粒子径が1～100nmである金属ナノ粒子。

【0011】

2. 金属成分が遷移金属の少なくとも1種である前記項1記載の金属ナノ粒子。

【0012】

3. 金属成分が2種以上の金属からなる合金又は金属間化合物である前記項1記載の金属ナノ粒子。

【0013】

4. 金属成分の含有量が、65～98重量%である前記項1又は2に記載の金属ナノ粒子。

【0014】

5. 不活性ガス雰囲気中においてアミン化合物の存在下で金属塩を含む出発物質を熱処理することにより金属ナノ粒子を製造する方法。

【0015】

6. 金属塩が、(1) 金属炭酸塩、(2) 脂肪酸塩及び(3) 金属錯体の少なくとも1種である前記項5に記載の方法。

【0016】

7. 熱処理温度が50℃以上である前記項5記載の方法。

【0017】

【発明の実施の形態】

(1) 金属ナノ粒子

本発明の金属ナノ粒子は、金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらにP、N及びOの少なくとも1種を含有し、平均粒子径が1～100nmである。

【0018】

金属成分の種類は限定的でなく、最終製品の用途等に応じて適宜選択することができる。本発明では、特に遷移金属が好ましい。例えば、Au、Ag、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ni、Cu、Zn、Cd、Co、Mn及びPbの少なくとも1種を好ましく使用できる。この中でも、特に貴金属がより好ましい。すなわち、Au、Ag、Pt、Pd、Ru、Rh、Os及びIrの少なくとも1種をより好適に用いることができる。

【0019】

金属成分としては、各金属の金属単体のほか、これらの金属の混合物、あるいは2種以上の金属からなる合金又は金属間化合物のいずれであっても良い。

【0020】

金属成分の含有量は、最終製品の用途、得られる粒子の粒径等によるが、通常は65～98重量%程度、特に75～98重量%とすることが望ましい。本発明では、80重量%以上の高金属含有率であっても、有機溶媒等に対する分散性に優れているという特徴を有している。

【0021】

残部は、一般的にはP、N及びOの少なくとも1種を含む物質（好ましくは、P、N及びOの少なくとも1種を含む有機成分）により構成される。これらの成分が金属成分とともに存在することにより、金属ナノ粒子の分散安定性の向上を図ることができる。本発明では、かかる分散安定性を妨げない限り、C、H等の他の成分が含まれていても良い。

【0022】

本発明金属ナノ粒子の平均粒子径は、通常1～100nm程度、好ましくは1～50nm、より好ましくは3～30nmであるが、金属成分の種類、最終製品の用途等により適宜設定することができる。

(2) 金属ナノ粒子の製造方法

本発明の金属ナノ粒子は、例えば金属塩を含む出発物質を不活性ガス雰囲気中においてアミン化合物の存在下で熱処理することにより製造することができる。

【0023】

金属塩としては、硝酸塩、塩化物、炭酸塩、硫酸塩等の無機酸塩；ステアリン酸塩、ミリスチン酸塩等の有機酸塩のほか、金属錯体（錯塩）等も用いることができる。特に、本発明では、（１）金属炭酸塩、（２）脂肪酸塩及び（３）金属錯体の少なくとも１種の金属塩を好適に使用することができる。

【0024】

脂肪酸塩としては、 R^1-COOH 又は $HOOC-R^1-COOH$ （ただし、 R^1 は、炭素数7以上（特に7～17）であって置換基を有していても良い炭化水素基を示す。）又は $HOOC-R^2-COOH$ （ただし、 R^2 は、炭素数3以上であって置換基を有していても良い炭化水素基を示す。）で示される脂肪酸の金属塩が好ましい。上記炭化水素基 R^1 及び R^2 は、飽和又は不飽和のいずれであっても良い。

【0025】

また、金属錯体としては、カルボキシレート配位子を含む金属錯体が好ましい。このような金属錯体としては、 R^1COO （ただし、 R^1 は、炭素数7以上であって置換基を有していても良い炭化水素基を示す。）で示される単座配位子又は $OOC-R^2-COO$ （ただし、 R^2 は、炭化水素基を示す。）で示される二座配位子（キレート配位子を含む。）のいずれであっても良い。単座配位子の場合は直鎖状アルキル基が好ましい。二座配位子の場合は直鎖状メチレン基が好ましい。上記炭化水素基 R^1 は、炭素数7～30であることが好ましく、炭素数7～17であることがより好ましい。また、上記炭化水素基 R^2 は、メチレン基等の飽和炭化水素基；フェニル基、プロピレン基、ビニレン基等の不飽和炭化水素基のいずれであっても良い。上記炭化水素基 R^2 の炭素数は限定的でないが、6～12程度であることが好ましい。

【0026】

金属錯体は、カルボキシレート配位子を有するものであれば、それ以外にホスフィン配位子等の他の配位子を有していても良い。

【0027】

本発明における金属錯体としては、例えば下記に示される錯体a)又はb)を好ましく用いることができる。

【0028】

a) $M(R^1R^2R^3P)(O_2CR')$ (ただし、Mは、Au、Ag又はCuを示す。R¹~R³及びR' は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1~30のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)

b) $M'(R^1R^2R^3P)_2(O_2CR')_2$ (Mは、Pt、Pd又はNiを示す。R¹~R³及びR' は、互いに同一又は別異で、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1~30のアルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)

上記a) 又はb) における前記置換基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、スルホン基、OH基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン基(Cl、Br等)、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、置換基の位置及び数は特に限定されない。

【0029】

これらの中でも、 $M(PPh_3)(O_2CC_nH_{2n+1})$ (ただし、Mは、Au、Ag又はCuを示す。Phはフェニル基を示す。nは7~17を示す。) 又は $M'_2(PPh_3)_2(O_2CC_nH_{2n+1})$ (ただし、M' は、Pt、Pd又はNiを示す。Phはフェニル基を示す。nは7~17を示す。) の金属錯体を好適に用いることができる。

【0030】

金属塩における金属成分としては、最終製品の用途等に応じて適宜選択できる。特に、前記の金属成分から選択することが好ましい。金属成分は、1種又は2種以上であっても良い。すなわち、金属錯体が出発物質の場合は、一つの金属錯体中に2種以上の金属成分を含む金属錯体であっても良い。1つの金属錯体の中に2種以上の金属成分を含む金属錯体を用いた場合、あるいはそれぞれ異なる金属成分を含む出発物質を2種以上用いた場合は、これらの金属成分を含む混合物、あるいは2種以上の金属からなる合金又は金属間化合物の金属ナノ粒子を製造することができる。

【0031】

また、本発明では、必要に応じて、出発物質に他の成分を含有させることもできる。例えば、脂肪酸又はその塩を添加することができる。脂肪酸としては、上記の脂肪酸塩における脂肪酸と同様のものを使用することができる。含有量は、用いる出発物質の種類等に応じて適宜設定することができる。

【0032】

本発明の製造方法では、上記のような金属成分を含む出発物質をアミン化合物の存在下において不活性ガス雰囲気中で熱処理する。特に、本発明では、有機溶媒を用いることなく、金属成分を含む出発物質とアミンを反応容器に仕込んで、加熱処理するだけでも良い。アミンが固体の場合は、金属成分を含む出発物質とアミンを固体のまま加熱処理すれば良い。

【0033】

上記アミン化合物の種類は、1級アミン、2級アミン又は3級アミンのいずれであっても特に限定されない。

【0034】

1級アミンとしては、一般式 RNH_2 （ただし、 R は、炭素数8以上の炭化水素基を示す。）で示されるものが好ましい。例えば、オクチルアミン $C_8H_{17}NH_2$ 、ラウリルアミン $C_{12}H_{25}NH_2$ 、ステアリルアミン $C_{18}H_{37}NH_2$ 等が挙げられる。

【0035】

2級アミンとしては、一般式 R^1R^2NH （ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに同一又は別異であって、炭素数2～8の炭化水素基を示す。）で示されるものが好ましい。例えば、ジエチルアミン $(C_2H_5)_2NH$ 、ジヘキシルアミン $(C_6H_{13})_2NH$ 、ジオクチルアミン $(C_8H_{17})_2NH$ 等が挙げられる。

【0036】

3級アミンとしては、一般式 $R^1R^2R^3N$ （ただし、 $R^1\sim R^3$ は、互いに同一又は別異であって、炭素数2～8の炭化水素基を示す。）で示されるものが好ましい。例えば、トリエチルアミン $(C_2H_5)_3N$ 、トリプロピルアミン $(C_3H_7)_3N$ 、トリオクチルアミン $(C_8H_{17})_3N$ 等が挙げられる。

【0037】

アミン化合物の使用量は、金属成分を含む出発物質と等モル以上であれば特に限定されない。従って、必要に応じて過剰量を用いても良い。なお、アミン化合物は、あらかじめ適当な有機溶媒に溶解又は分散させた上で使用することもできる。

【0038】

熱処理温度は、金属塩がアミン化合物と反応して所定の金属ナノ粒子が得られる限り特に制限されず、用いる金属塩及びアミン化合物の種類等に応じて適宜決定することができる。一般的には50℃以上の範囲で設定すれば良く、特に、出発物質とアミン化合物との混合物が最終的に液状になる温度以上で、かつ、アミン化合物の沸点未満の温度領域とすることが好ましい。すなわち、上記混合物が最終的にすべて熔融状態になる温度以上での熱処理により、P、N及びOを少なくとも1種を含む物質で構成される金属ナノ粒子の形成をより効果的に進行させることができる。

【0039】

熱処理時間は、使用する出発物質の種類、熱処理温度等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は1～10時間程度、好ましくは3～8時間とすれば良い。

【0040】

熱処理雰囲気は、不活性ガス雰囲気であれば良い。例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを使用すれば良い。

【0041】

熱処理が終了した後、必要に応じて精製を行う。精製方法は、公知の精製法も適用でき、例えば洗浄、遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

【0042】

【発明の効果】

本発明の製造方法では、特定の金属成分を含有する出発物質をアミン化合物とともに一定条件下で熱処理することにより、ナノオーダーの金属粒子（金属ナノ粒子）を得ることができる。

【0043】

上記の金属ナノ粒子は、特に金属成分とともにP、N及びOの少なくとも1種

を含む成分が存在するため、高金属含有率にもかかわらず分散安定性に優れ、溶剤に分散させると可溶化状態となる。例えば、テルペン系溶剤のほか、アセトン、メタノール、エタノール、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ジエチルエーテル、ケロシン等の有機溶剤に分散して用いても良く、また公知のペースト化剤に配合してペーストとして用いることもできる。

【0044】

このような本発明の金属ナノ粒子は、例えば電子材料（プリント配線、導電性材料等）、磁性材料（磁気記録媒体、電磁波吸収体、電磁波共鳴器等）、触媒材料（高速反応触媒、センサー等）、構造材料（遠赤外材料、複合皮膜形成材等）、セラミックス・金属材料（焼結助剤、コーティング材料等）、陶磁器用装飾材料、医療材料等の各種の用途に幅広く用いることが可能である。

【0045】

【実施例】

以下、実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。ただし、本発明は、実施例の範囲に限定されない。

【0046】

なお、各実施例における各物性の測定は、次のようにして実施した。

（1）定性分析

金属成分の同定は、強力X線回折装置「MXP18」（マックスサイエンス社製）を用い、粉末X線回折分析法で行った。

（2）平均粒子径

透過型電子顕微鏡（TEM）「JEM1200EX」（日本電子社製）により測定し、任意に選んだ粒子100個の直径の算術平均値を求め、その値をもって平均粒子径とした。

（3）金属成分の含有量

熱分析装置「SSC/5200」（セイコー電子工業）を用い、TG/DTA分析することにより求めた。

（4）有機成分の分析

金属ナノ粒子におけるN（窒素成分）とO（酸素成分）の確認は、X線光電子

スペクトル装置「ESCA-700」（アルバックファイ社製）、FT-IR装置「GX I-RO」（パーキンエルマー社製）により、FT-NMR装置「JNM-EX270」（日本電子製）、GC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析）装置「5973 Network MSD」（ヒューレット パッカード社製）を用いて行った。

【0047】

実施例 1

炭酸銀（6.4 g、23.2 mmol）とラウリルアミン $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ （7.9 g、42.7 mmol）をパイレックス製三つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で120℃まで徐々に加熱した。120℃で5時間保持した後、70℃まで放冷し、メタノールを加えて数回洗浄し、生成した粉末を桐山オートでろ別し、減圧下で乾燥させ、濃青緑色粉末を得た（収率98%）。

【0048】

得られた粉末をTEM観察及び熱分析した。TEM観察による結果（イメージ図）を図1に示す。熱分析の結果より、上記粉末は、金属成分として銀を93.4重量%含有し、かつ、6.6重量%の有機成分が存在する銀ナノ粒子であることが確認できた。コアが銀であることは粉末X線回折からも同定された。この金属ナノ粒子の平均粒子径は7.9 nmであった。

【0049】

有機成分については、NMRよりアミンのNH基のシグナルがTMSを内部標準として1.5 ppm付近に、メチレン及びメチル基のシグナルが、同様に1.26 ppm及び0.88 ppmにそれぞれ観測された。さらに、GC/MSから、ラウリルアミンの質量数185に相当する親ピークが観測され、上記銀ナノ粒子がアミンで保護されていることが確認された。

【0050】

実施例 2

炭酸銀（6.4 g、23.2 mmol）とラウリルアミン $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ （7.9 g、42.7 mmol）をパイレックス製三つ口フラスコに固体のまま入れ、さらにオクタン酸（6.7 g、46.7 mmol）を加えて、窒素雰囲気

下で150℃まで徐々に加熱した。150℃で5時間保持した後、70℃まで放冷し、メタノールを加えて数回洗浄し、生成した粉末を桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させ、銀黄色粉末を得た（収率76%）。

【0051】

得られた粉末をTEM観察及び熱分析した。熱分析の結果より、上記粉末は金属成分として銀を94.9重量%含有し、かつ、5.1重量%の有機成分が存在する銀ナノ粒子であることが確認できた。コアが銀であることは粉末X線回折からも同定された。この金属ナノ粒子の平均粒子径は8.2nmであった。

【0052】

実施例1と同様にNMR、GC/MSにより有機成分としてアミン及びオクタン酸の存在を確認した。

【0053】

実施例3

ミリスチン酸銀 $C_{13}H_{27}CO_2Ag$ （2.5g、7.5mmol）とラウリルアミン $C_{12}H_{25}NH_2$ （1.4g、7.6mmol）をパイレックス製三つ口フラスコに固体のまま入れ、窒素雰囲気下で120℃まで徐々に加熱した。120℃で5時間保持した後、70℃まで放冷し、メタノールを加えて数回洗浄し、生成した粉末を桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させ、暗赤褐色粉末を得た（収率71%）。

【0054】

得られた粉末を実施例1と同様に分析した。その結果、上記粉末は、銀を金属成分として含有する金属ナノ粒子からなることが確認できた。この金属ナノ粒子の平均粒子径は5.4nmであった。銀成分の含有量は66.6重量%であった。NMRより、メチレン基及びメチル基のシグナルがTMSを内部標準として2.9~2.1ppm、1.53~1.26ppmの範囲と0.88ppmにそれぞれ観測されたことから、上記銀ナノ粒子はOを含む有機成分を保護層とするナノ粒子であることが確認できた。

【0055】

実施例4

ミリスチン酸銀 $C_{13}H_{27}CO_2Ag$ (1.67 g、5 mmol) とトリエチルアミン NEt_3 (15 ml) を二つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で 80℃、2 時間反応させた。反応溶液にアセトンを加えて茶色粉末を沈殿させた後、桐山ロートでろ別し、アセトンで数回洗浄後、減圧下で乾燥させ濃青色粉末を得た (収率 89%)。

【0056】

得られた粉末の TEM 観察、粉末 X 線回折分析、及び UV-Vis スペクトル測定を行った。TEM 観察による結果 (イメージ図) を図 2 に示す。

【0057】

これらの結果より、上記粉末は銀を金属成分として含有する金属ナノ粒子からなることが確認できた。この金属ナノ粒子の平均粒子径は 4.6 nm であった。銀成分の含有率は 78 重量% であった。GC/MS、NMR より銀ナノ粒子の保護層はミリスチレート配位子であることを確認した。また、X 線光電子スペクトルでも O 1s のピークが 531 eV に観測された。

実施例 5

ミリスチン酸銀 $C_{13}H_{27}CO_2Ag$ (0.68 g、2 mmol) と金(I)-カルボキシレート錯体 $Au(PPh_3)(C_{13}H_{27}CO_2)$ (1.41 g、2 mmol)、及びトリエチルアミン NEt_3 (10 ml) を二つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で 80℃、2 時間反応させた。反応溶液にアセトンを加えて茶色粉末を沈殿させた後、桐山ロートでろ別し、アセトンで数回洗浄後、減圧下で乾燥させ濃緑色粉末を得た (収率 93%)。

【0058】

得られた粉末の TEM 観察、粉末 X 線回折分析、及び UV-Vis スペクトル測定を行った。TEM 観察による結果 (イメージ図) を図 3 に示す。

【0059】

TEM 写真より、この金属ナノ粒子の平均粒子径は 3.6 nm であった。X 線光電子スペクトルより $Au\ 4f_{7/2}\ 84.3\ eV$ 、 $Ag\ 3d_{5/2}\ 368.2\ eV$ にピークが観測され、ナノ粒子表面の組成比は 46 : 54 であることから、仕込み比に相当する割合で含まれていた。また、UV-Vis スペクトルより 4

88 nmに1つの吸収極大が観測された。これより、金ナノ粒子と銀ナノ粒子が混合しているのではなく、金／銀合金ナノ粒子が生成したことが明らかとなった。熱分析より金属成分の含有率は89重量%であった。GC/MS、NMRより金／銀合金ナノ粒子の保護層にはミリスチレート配位子とわずかに PPh_3 と $\text{O}=\text{PPh}_3$ が存在することを確認した。また、X線光電子スペクトルでも $\text{O}1s$ のピークが530.1 eVに観測された。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で得られた銀ナノ粒子のTEM観察の結果（イメージ図）である。

【図2】

実施例4で得られた銀ナノ粒子のTEM観察の結果（イメージ図）である。

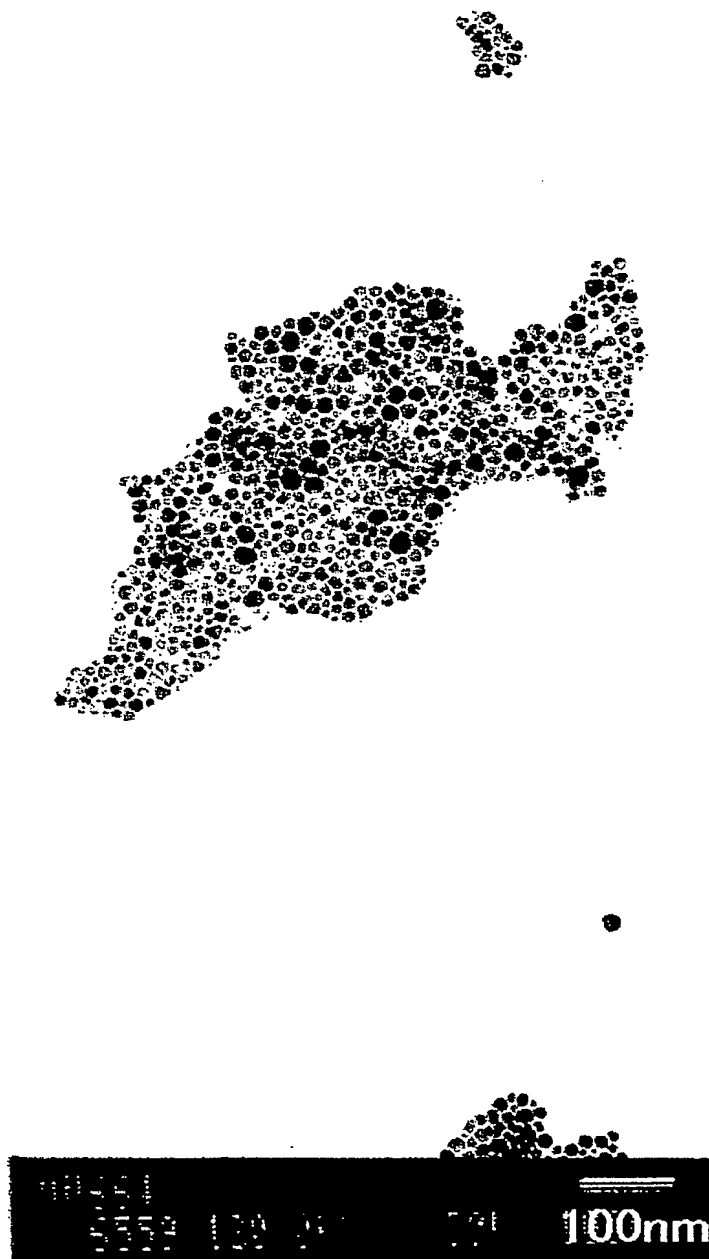
【図3】

実施例5で得られた金／銀合金ナノ粒子のTEM観察の結果（イメージ図）である。

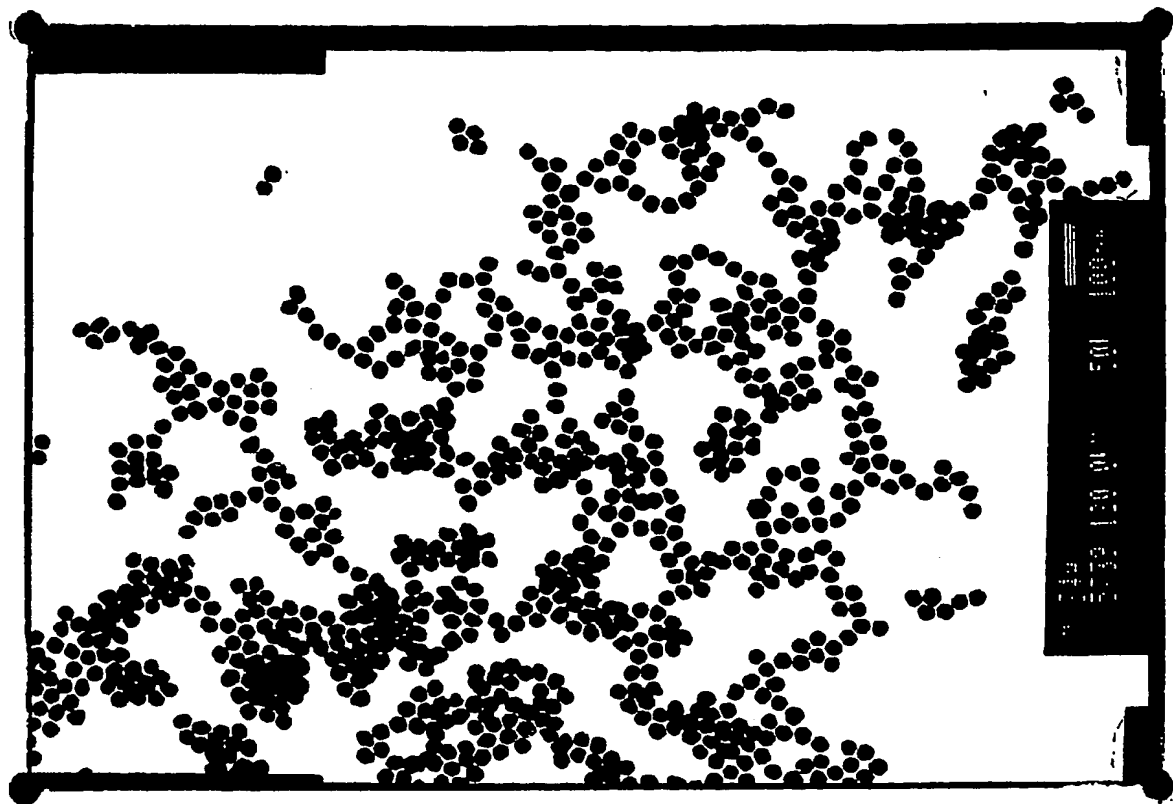
【書類名】

図面

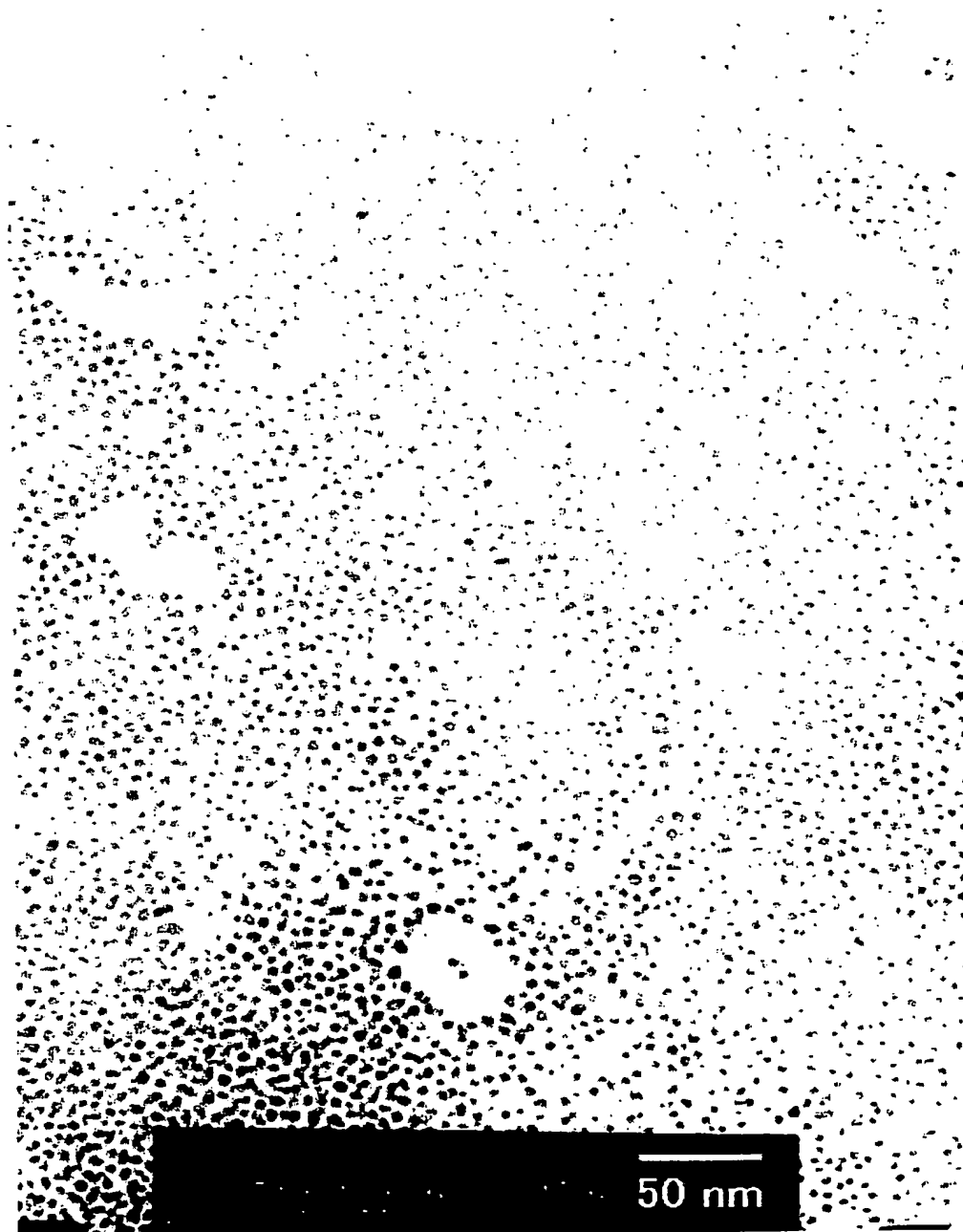
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で製造することを主な目的とする。

【解決手段】 金属塩を含む出発物質を不活性ガス雰囲気中においてアミン化合物の存在下で熱処理することにより金属ナノ粒子を製造する方法に係る。

【選択図】 なし

特願 2003-034874

出願人履歴情報

識別番号

[591042447]

1. 変更年月日

1991年 2月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県宝塚市仁川高台2丁目5番26号

氏 名

中許 昌美

特願 2 0 0 3 - 0 3 4 8 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 4 0 2 9 2]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 3 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 1 9 号

氏 名

大研化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.